

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

Federal Republic of Germany

German Patent Office

Int. Class: **C 09 J 133/00**
C 09 J 11/00
C 08 F 20/00
C 08 F 2/06
//C09J 171/02,
163/00, 161/28,
C 08 J 3/24,
C 09 J 7/02

GERMAN PATENT 39 26 897 C1

Serial No.: **P 39 26 897.7-43**

Filing Date: **Aug. 16, 1989**

Laid-Open Date: -

Publication Date of the Patent Grant: **March 14, 1991**

An Opposition may be filed within 3 months after the Publication Date.

Patentee: Lohmann Ltd. & Co. KG., 5450 Neuwied

Inventors: Dr. Zbigniew Czech, 5400 Koblenz
Edgar Lindner, 5451 Melsbach

Representative: Dr. G. Klopsch, Pat. Attorney, 5000 Cologne

Title: **A Process for Preparing Pressure-Sensitive Adhesives and
their Application**

Cited Publications:

DE 33 18 600 A1

Abstract

The invention deals with a process for preparing pressure-sensitive adhesives by polymerizing (meth)acrylic acid and/or its derivatives in an inert liquid medium, whereby the liquid medium will form a component of the pressure-sensitive adhesive after the polymerization reaction. The final ready-to-use state of the pressure-sensitive adhesive will be achieved by a crosslinking reaction.

DESCRIPTION

The present invention deals with a process for preparing pressure-sensitive adhesives, whereby the removal of the polymerization medium will not be necessary. Furthermore, the invention deals with pressure-sensitive adhesives prepared according to the process as well as with their use for preparing pressure-sensitive adhesive articles.

Bulk- or solution polymerizations, which may be initiated by means of heat, radiation or the addition of initiators, have been known.

The technical control of bulk polymerizations is in certain cases particularly difficult and can only be achieved by using reactors with a large cooling surface per unit volume. The solvent-based systems require a removal of the liquid polymerization medium, if the system is to be used in a coating process, whereby a substantial amount of energy will be required resulting in environmental pollution problems.

In DE-OS 33 18 600, a water-soluble pressure-sensitive adhesive material has been described based on copolymers of acrylic acid with di-(alkoxyalkyl) esters of fumaric acid and vinyl esters, which are tackified by water-soluble plasticizers and hardened by a β -radiation. In this case, the polymerization is carried out in a liquid medium, followed by an at least partial crosslinking.

The objectives to be achieved by the present invention deal with the development of a process for preparing pressure-sensitive adhesives, whereby the removal of the polymerization medium will not be necessary anymore, and whereby the process will be characterized by an environmental friendliness and a low energy- and material consumption.

The objectives have been achieved according to the invention by a process for preparing pressure-sensitive adhesives, whereby at first a polymerization reaction is carried out in an inert liquid medium by using (meth)acrylic acid and/or its derivatives

and by subsequently carrying out a crosslinking reaction, wherein the liquid medium forms a component of the pressure-sensitive adhesive after the polymerization reaction. The final ready-to-use state of the pressure-sensitive adhesive will be achieved by the crosslinking reaction.

According to a form of execution of the invention, the portion of the inert liquid medium in the total polymerization mixture amounts from 5 to 60 weight-%, preferably from 15 to 40 weight-%.

In the case of an advantageous form of execution, the following composition is employed:

- 60 to 90 weight-% of at least one tackifying (meth)acrylic ester,
- 1 to 25 weight-% of at least one hydroxyl-groups containing (meth)acrylic ester,
- 0.5 to 11 weight-% of at least one α -substituted (meth)acrylamide derivative,
- 0.1 to 10 weight-% of at least one vinylcarboxylic acid,
- 0.05 to 1.0 weight-% of a radicalic initiator and
- 5 to 40 weight-% of at least one liquid polyol with a molecular weight from 200 to 10,000 as the liquid medium.

In the case of another advantageous form of execution, the following composition was employed:

- 60 to 90 weight-% of at least one tackifying (meth)acrylic ester,
- 2 to 40 weight-% of at least one hardening (meth)acrylic ester,
- 1 to 2 weight-% of at least one vinylcarboxylic acid,
- 0.05 to 1.0 weight-% of a radicalic initiator and
- 5 to 40 weight-% of at least one carboxyl-groups containing acrylic oligomer as the liquid medium.

The liquid polymerization medium will form a component of the pressure-sensitive adhesive after the polymerization reaction. The ready-to-use state of the pressure-

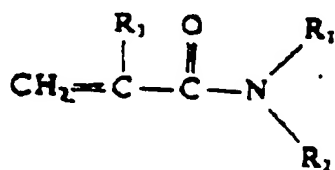
sensitive adhesive will be achieved by a crosslinking reaction.

As the tackifying (meth)acrylic ester, the following compounds may e.g. be employed: Propyl-, butyl-, pentyl-, hexyl-, heptyl-, octyl-, isooctyl-, 2-ethylhexyl-, nonyl- or iso-nonyl acrylate and also decyl- or dodecyl methacrylate.

The tackifying (meth)acrylic esters preferably employed are those, which will form homopolymers with glass transition temperatures of less than -39°C .

As hydroxyl-groups containing (meth)acrylic esters, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate or 4-hydroxybutyl (meth)acrylate are preferably employed as such or as a blend with each other.

As N-substituted (meth)acrylamide derivatives, compounds of the following general formula are employed:



where R_1 and R_2 may be identical or different and may mean hydrogen, an alkyl-, aryl-, arylalkyl-, alkylaryl-, alkoxyalkyl-, alkoxyaryl-, carboxyalkyl-, carboxyaryl-, acetylalkyl- or an acetylalkoxyalkyl group and R_3 means hydrogen or a methyl group.

Particularly suitable compounds include: Diacetone acrylamide, isobornyl acrylamide, diethyl (meth)acrylamide, tert.-butyl acrylamide, tert.-hexyl acrylamide, benzyl acrylamide, cyclohexyl acrylamide, 3-methoxyisopropyl acrylamide, dibutyl methacrylamide or 3-acrylamido-3-methyl butyric acid.

As vinylcarboxylic acids, the following compounds are preferably employed: (Meth)acrylic acid, β -acryloyloxypropionic acid, vinylacetic acid, aconitic acid, trichloroacrylic acid, dimethylacrylic acid, crotonic acid, fumaric acid or itaconic acid. The particularly preferred acids are (meth)acrylic acid and β -acryloyloxypropionic acid.

As hardening (meth)acrylic esters, the following esters are e.g. suited: Methyl-, tert.-butyl-, dodecyl- or hexadecyl acrylate or ethyl-, propyl-, butyl-, pentyl-, hexadecyl-,

methoxyethyl- or glycidyl methacrylate. The particularly preferred esters are methyl acrylate and ethyl methacrylate.

The preferably employed hardening (meth)acrylic esters are those, which form homopolymers with glass transition temperatures between 0°C and +80°C.

Suitable radicalic initiators for the polymerization reaction are e.g. azo-isobutyronitrile, dibenzoyl peroxide, dilauryl peroxide, tert.-butyl perpivalate, -peroctate and -peracetate.

As liquid polyols, the poly(ethylene glycols) 200, 300, 400, 600, the poly(propylene glycols) 400, 620, 1000, 2000, 4000, 5000, glycerine, diglycerine and dipentaerythritol may be employed.

As carboxyl-groups containing acrylic oligomers, compounds with a molecular weight from 1000 to 3500 may be preferably employed.

As known crosslinking agents, which provide the adhesive with an internal strength, polyisocyanates, metallic acid esters, such as e.g. ethyl-, propyl-, butyl titanate etc., metal chelates, such as e.g. aluminum-, iron-, titanium acetylacetonate etc., metal alcoholates, such as e.g. tin(II) 2-ethylhexanate, magnesium ethylate etc., epoxy-, aziridine-, triazidine- or melamine-formaldehyde resins shall be mentioned.

For increasing the cohesive strength of the crosslinkable pressure-sensitive adhesives prepared according to the process of the invention, an application of heat is needed. For reducing the crosslinking temperature and increasing at the same time the coating speed during the preparation of the pressure-sensitive adhesive articles, the pressure-sensitive adhesive material is to be admixed with an organic acid as a catalyst. Particularly good results are obtained by using p-toluenesulfonic acid.

The polymerization times and -temperatures of the polymerization reaction according to the invention, are not increased in comparison to the known bulk- and solution polymerization processes.

The pressure-sensitive adhesive materials obtained by the process according to the invention, are preferably applied onto a substrate prior to the crosslinking and are further processed to high-quality pressure-sensitive adhesive articles after the thermal crosslinking reaction.

The pressure-sensitive adhesive articles prepared in this manner, exhibit the particularly desired properties, such as a long-term heat-resistance, a permanent adhesive strength and at the same time a removability from the various substrates.

In the following examples, the invention shall be further explained.

EXAMPLE 1

In a 1-liter reaction flask, equipped with a stirrer, reflux condenser, thermometer and a dropping funnel, 120 g poly(propylene glycol) 4000 were placed and heated under stirring to 90°C. This polyol was gradually admixed within a period of 2.5 hours with a blend of

242 g 2-ethylhexyl acrylate,

14 g 4-hydroxybutyl acrylate,

14 g acrylic acid,

8 g diacetone acrylamide and

1.5 g azo-isobutyronitrile (AIBN).

After a total reaction time of 6 hours, the obtained polymer mixture was cooled to 20°C ($\eta = 120 \text{ Pa}\cdot\text{s}$), admixed with 14 g diphenylmethane-4,4'-diisocyanate and coated on a polyester film (coating weight 40 g/m^2) and subsequently heated in a heating tunnel to 130°C for 10 minutes.

EXAMPLE 2

In a 1-liter reaction flask, equipped with a stirrer, reflux condenser, thermometer and a dropping funnel, 275 g of the carboxyl-groups containing oligomer was placed and heated under stirring to 90°C. This carboxyl-groups containing oligomer was gradually admixed over a period of 2.5 hours with a blend of

202.5 g iso-octyl acrylate,

15.75 g methyl acrylate,

4.5 g acrylic acid and

2.25 g AIBN.

After a total reaction time of 6 hours, the obtained product was cooled to 20°C ($\eta = 160 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) and admixed with 20 g melamine-formaldehyde resin and 1.1 g toluene-sulfonic acid and coated on a polyester film (coating weight 40 g/m^2) and subsequently heated to 110°C for 10 minutes.

EXAMPLES 3 to 16

As described in example 1, the starting materials as summarized in table 1 (in parts by weight), were polymerized and the obtained polymers were crosslinked after the coating process.

The test-data of the obtained pressure-sensitive adhesive articles are summarized in table 2. The coating weight amounted in all cases to 40 g/m^2 .

The experimental data of shear strength, tackiness and adhesive strength clearly indicate, that all tested pressure-sensitive adhesive articles exhibit a good mechanical-thermal loadability and at the same time excellent separation-force data.

Table 1

Example	Tackifying (Meth)acrylate		Hydroxyl-groups contg. (meth)acrylate			N-Substituted (Meth)acrylamide			Vinylcarboxylic acid			Liquid Polymerization medium			Crosslinking Agent			
	BHA	OA	DMK	HBA	HPMA	HEA	DAA	IAA	DEKAA	AS	APS	KAS	EP 1900	P 41/300	AFK 544	VKS	SnEH	Cymel 303
3	82	-	-	10	-	-	-	2	-	6	-	-	25	-	-	6,5	-	-
4	-	70	-	-	-	15	2	-	3	7	3	-	-	-	21	5	-	-
5	60	10	5	4	5	1	6	-	-	-	9	-	-	40	13	-	10	-
6	-	-	90	-	-	2	1	-	-	6	-	1	40	-	50	-	-	8,5
7	-	50	15	-	17	-	-	9	-	-	1	8	-	16	-	-	12	-
8	80	-	-	-	-	12	1	-	-	7	-	-	40	20	-	7,5	-	-
9	-	85	-	2	1	-	-	-	4	6	2	-	30	-	40	-	-	10
10	40	50	-	-	6	-	-	1	-	3	-	-	-	-	15	8	-	-
11	60	-	25	-	5	1	-	-	1	-	-	8	5	-	15	3,5	-	-
12	95	-	-	1	-	-	1	-	-	3	-	-	11	-	-	-	9	-
13	-	60	-	-	-	25	5	-	-	-	10	-	-	35	-	-	-	7
14	80	-	10	-	3	-	-	2	-	5	-	-	20	-	-	4,5	-	-
15	30	30	20	5	-	5	-	-	4	-	6	-	40	-	-	-	11	-
16	90	-	-	2	3	-	1	-	-	3	1	-	-	12	12	-	5	5

Legend

EHA: 2-Ethylhexyl acrylate
 OA: n-Octyl acrylate
 DMA: Decyl methacrylate
 HBA: 4-Hydroxybutyl acrylate
 HPMA: 2-Hydroxypropyl methacrylate
 HEA: 2-Hydroxyethyl acrylate
 DAA: Diacetone acrylamide
 IAA: Isobornyl acrylamide
 DEKAA: Diethyl methacrylamide

AS: Acrylic acid
 APS: β -Acryloyloxypropionic acid
 MAS: Methacrylic acid
 EP 1800: Poly(propylene glycol) with MW = 4,000
 P 41/300: Polyglycol with MW = 5,000
 AFK 544: Carboxyl-groups containing acrylic oligomer
 VKS: Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate
 SnEH: Tin(II) 2-ethylhexanoate
 Cymel 303: Melamine-formaldehyde resin

Table 2

Example	Tackiness according to AFERA 4001 [N]	Adhesive Strength according to AFERA 4015 [N]		Shear Strength according to AFERA 4012 [N]	
		20°C	70°C	20°C	70°C
1	3.5	1.8	1.1	50	16
2	3	1.5	1.0	90	25
3	3	1.6	1.0	80	18
4	4	1.9	0.9	40	12
5	2.5	1.7	0.8	35	10
6	3.5	2	1.2	30	10
7	2.5	1.5	0.7	90	25
8	2.0	1.3	0.6	90	22
9	3.0	1.7	1.0	45	15
10	2.0	1.2	0.8	85	20
11	4.5	2.8	1.7	30	8
12	2.4	1.6	0.8	35	10
13	3.5	2.2	1.4	30	8
14	4.0	2.5	1.6	35	9
15	2.5	1.4	0.7	90	25
16	2.1	1.3	0.6	90	30

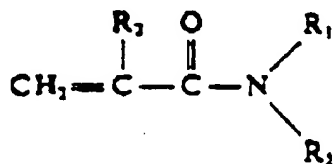
PATENT CLAIMS

1. A process for preparing pressure-sensitive adhesives, whereby at first a polymerization reaction is carried out in an inert liquid medium by using (meth)acrylic acid and/or its derivatives and subsequently a crosslinking reaction, **wherein** the liquid medium forms a component of the pressure-sensitive adhesive after the polymerization.
2. A process according to claim 1, **wherein** the portion of the inert liquid medium in the total polymer mixture, amounts from 5 to 60 weight-%, preferably from 15 to 40 weight-%.
3. A process according to claim 1 or 2, **wherein** a polyol or a blend of polyols with a molecular weight from 200 to 10,000 is employed as the inert liquid medium.
4. A process according to claims 1 and 2, **wherein** a carboxyl-groups containing acrylic oligomer with a molecular weight from 1,000 to 3,500 is employed as the inert liquid medium.
5. A process according to one of the claims 1 to 3, **wherein** a blend of
60 to 90 weight-% of at least one tackifying (meth)acrylic ester,
1 to 25 weight-% of at least one hydroxyl-groups containing (meth)acrylic ester,
0.5 to 11 weight-% of at least one N-substituted (meth)acrylamide derivative,
0.1 to 10 weight-% of at least one vinylcarboxylic acid,
0.05 to 1.0 weight-% of a radicalic initiator and
5 to 40 weight-% of at least one liquid polyol with a molecular weight from 200 to 10,000,
is subjected to a polymerization reaction and, after the addition of
0.3 to 15 parts by weight of a crosslinking agent per 100 parts by weight of the

polymer,

is crosslinked by means of heat.

6. A process according to claim 5, wherein 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate and/or 4-hydroxybutyl (meth)acrylate are employed as the hydroxyl-groups containing (meth)acrylic esters.
7. A process according to claim 5, wherein compounds of the following general formula are employed as the N-substituted (meth)acrylamide derivative:



where R_1 and R_2 may be identical or different and may mean hydrogen, an alkyl-, aryl-, arylalkyl-, alkylaryl-, alkoxyalkyl-, alkoxyaryl-, carboxyalkyl-, carboxyaryl-, acetylalkyl- or acetylalkoxyalkyl groups and R_3 means hydrogen or a methyl group.

8. A process according to one of the claims 1, 2 and 4, wherein a blend of 60 to 90 weight-% of at least one tackifying (meth)acrylic ester, 2 to 40 weight-% of at least one hardening (meth)acrylic ester, 1 to 2 weight-% of at least one vinylcarboxylic acid, 0.05 to 1.0 weight-% of a radicalic initiator and 5 to 40% of at least one carboxy-groups containing acrylic oligomer is subjected to a polymerization reaction and, after the addition of 0.3 to 15 parts by weight of a crosslinking agent per 100 parts by weight of the polymer, is crosslinked by means of heat.
9. A process according to one of the claims 5 or 8, wherein tackifying (meth)acryl-

ic esters are employed, which yield homopolymers with glass transition temperatures of less than -39°C .

10. A process according to claim 8, **wherein** hardening (meth)acrylic esters are employed, which yield homopolymers with glass transition temperatures between 0°C and $+80^{\circ}\text{C}$.
11. A process according to claim 8 and 10, **wherein** methyl-, tert.-butyl-, dodecyl- or hexadecyl acrylate or ethyl-, propyl-, butyl-, pentyl-, hexadecyl-, methoxyethyl- or glycidyl methacrylate are employed as an hardening (meth)acrylic ester.
12. A process according to one of the claims 5 or 8, **wherein** (meth)acrylic acid, β -acryloyloxypropionic acid, vinylacetic acid, trichloroacrylic acid, dimethylacrylic acid, crotonic acid, fumaric acid, aconitic acid and/or itaconic acid are employed as vinylcarboxylic acids.
13. A process according to one of the claims 5 or 8, **wherein** a polyisocyanate, a metallic acid ester, a metal chelate, a metal alcoholate, an epoxy-, an aziridine-, a triazidine- or a melamine-formaldehyde resin are employed as a crosslinking agent.
14. A process according to claim 13, **wherein** the crosslinking reaction is catalyzed by the addition of an organic acid.
15. The application of the pressure-sensitive adhesives prepared according to one or several of the preceding claims for preparing pressure-sensitive adhesive articles.

*Translated by Hans L. Schlichting
3999-99th Lane N.E.
Circle Pines, MN 55014*

Phone: 784-5350

Date: Sept. 18, 1991

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Patentschrift
①1 DE 3926897 C1

②1 Aktenzeichen: P 39 26 897.7-43
②2 Anmeldetag: 16. 8. 89
④3 Offenlegungstag: —
④6 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 14. 3. 91

⑤1 Int. Cl. 5:
C09J 133/00
C 09 J 11/00
C 08 F 20/00
C 08 F 2/06
// C09J 171/02,
163/00,161/28,
C08J 3/24,C09J 7/02

DE 3926897 C1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:
Lohmann GmbH & Co KG, 5450 Neuwied, DE
⑦4 Vertreter:
Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5000 Köln

⑦2 Erfinder:
Czech, Zbigniew, Dipl.-Chem. Dr., 5400 Koblenz, DE;
Lindner, Edgar, 5451 Melsbach, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 33 18 600 A1

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Haftklebern und deren Verwendung

Bei einem Verfahren zur Herstellung von Haftklebern durch Polymerisationsreaktion unter Verwendung von (Meth)acrylsäure und/oder Derivaten in einem inerten flüssigen Medium, bildet das flüssige Medium nach der Polymerisation einen Bestandteil des Haftklebers. Der gebrauchsfähige Zustand des Haftklebers wird durch eine Vernetzungsreaktion erreicht.

DE 3926897 C1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Haftklebern, bei welchem ein Entfernen des Polymerisationsmediums nicht notwendig ist, die nach dem Verfahren hergestellten Haftkleber sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Haftklebeartikeln.

Massen- oder Lösemittelpolymerisationen, die durch Erwärmen, Bestrahlung oder Zusatz eines Initiators in Gang gebracht werden, sind bekannt.

Die technische Beherrschung der Massenpolymerisation ist unter Umständen besonders schwierig und gelingt nur durch den Einsatz von Reaktoren mit großer Kühlfläche pro Volumeneinheit. Die lösemittelhaltigen Systeme erfordern bei der Beschichtung ein Entfernen des flüssigen Polymerisationsmediums, was einen beträchtlichen Energieaufwand erfordert und zu Umweltbelastungen führt.

Die DE-OS 33 18 600 beschreibt eine wasserlösliche Haftklebemasse auf der Basis von Copolymeren aus Acrylsäure mit Fumarsäure-Di-(Alkoxy-Alkyl)-Ethern und Vinylethern, die mit wasserlöslichen Weichmachern haftklebrig eingestellt und durch β -Strahlung gehärtet ist. Die Polymerisation erfolgt dabei in einem flüssigen Medium, anschließend erfolgt eine zumindest partielle Vernetzung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Haftklebern zu entwickeln, bei dem ein Entfernen des Polymerisationsmediums nicht notwendig ist, und welches sich durch Umweltfreundlichkeit und geringen Energie- und Materialverbrauch auszeichnet.

Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Haftklebern bei dem zunächst in einem inerten, flüssigen Medium eine Polymerisation unter Verwendung von (Meth)acrylsäure und/oder deren Derivaten und anschließend eine Vernetzung durchgeführt wird, die dadurch gekennzeichnet ist, daß das flüssige Medium nach der Polymerisationsreaktion einen Bestandteil des Haftklebers bildet. Der gebrauchsfähige Zustand des Haftklebers wird durch die Vernetzungsreaktion erreicht.

Nach einer Ausführungsform der Erfindung beträgt der Anteil des inerten flüssigen Mediums am gesamten Polymerisationsansatz 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%.

Bei einer vorteilhaften Ausführungsform wird eingesetzt

- 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines klebrigmachenden (Meth)acrylsäureesters,
- 1 bis 25 Gew.-% mindestens eines hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acrylsäureesters,
- 0,5 bis 11 Gew.-% mindestens eines N-substituierten (Meth)acrylamidderivates,
- 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer Vinylcarbonsäure,
- 0,05 bis 1,0 Gew.-% eines radikalischen Initiators und
- 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines flüssigen Polyols einer Molekularmasse von 200 bis 10 000 als flüssigem Medium.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform werden eingesetzt:

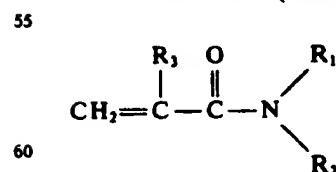
- 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines klebrigmachenden (Meth)acrylsäureesters,
 - 2 bis 40 Gew.-% mindestens eines hartmachenden (Meth)acrylsäureesters,
 - 1 bis 2 Gew.-% mindestens einer Vinylcarbonsäure,
 - 0,05 bis 1,0 Gew.-% eines radikalischen Initiators und
 - 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines carboxylgruppenhaltigen Acrylologomers als flüssigem Medium.
- Das flüssige Polymerisationsmedium bildet nach der Polymerisation einen Bestandteil des Haftklebers; der gebrauchsfähige Zustand des Haftklebers wird nach einer Vernetzungsreaktion erreicht.

Als klebrigmachende (Meth)acrylsäureester können beispielsweise Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Isooctyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl- oder Isononylacrylat, Decyl- oder Dodecylmethacrylat eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden klebrigmachende (Meth)acrylsäureester eingesetzt, deren Homopolymerisate Glasübergangstemperaturen unterhalb von -39°C besitzen.

Als hydroxylgruppenhaltige (Meth)acrylsäureester kommen bevorzugt 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat oder 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat in Frage, die allein oder im Gemisch miteinander eingesetzt werden können.

Als N-substituierte (Meth)acrylamidderivate werden Verbindungen der allgemeinen Formel



eingesetzt, wobei

R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkoxyalkyl-, Alkoxyaryl-, Carboxyalkyl-, Carboxyaryl-, Acetylalkyl- oder Acetylalkoxyalkylgruppe bedeuten und R_3 Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist.

Insbesondere geeignet sind: Diacetnacyramid, Isbornylacrylamid, Diethyl(meth)acrylamid, tert.-Butylacrylamid, tert.-Hexylacrylamid, Benzylacrylamid, Cyclohexylacrylamid, 3-Methoxyisopropylacrylamid, Dibutylme-

thacrylamid oder 3-Acrylamid-1-Methyl-Buttersäure.

Als Vinylcarbonsäure werden bevorzugt (Meth)acrylsäure, β -Acryloyl xypropionsäure, Vinyllessigsäure, Aconsäure, Trichloracrylsäure, Dimethylacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure eingesetzt. Besonders bevorzugt sind (Meth)acrylsäure und β -Acryloyloxypropionsäure.

Als hartmachende (Meth)acrylsäureester sind beispielsweise Methyl-, tert.-Butyl-, Dodecyl- oder Hexadecylacrylat oder Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexadecyl-, Methoxyethyl- oder Glycidylmethacrylat geeignet. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat und Ethylmethacrylat.

Vorzugsweise werden hartmachende (Meth)acrylsäureester eingesetzt, deren Homopolymerisate Glasübergangstemperaturen zwischen 0°C und +80°C besitzen.

Geeignete radikalische Initiatoren für die Polymerisation sind z. B. Azoisobutyronitril, Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid, tert.-Butylperpivalat, -peroctat und -peracetat.

Als flüssige Polyole kommen vor allem Polyethylenglykole 200, 300, 400, 600, Polypropylenglykole 400, 620, 1000, 2000, 4000, 5000, Glycerin, Diglycerin und Dipentaerythrit in Frage.

Als carboxylgruppenhaltige Acrylologomere werden bevorzugt solche einer Molekularmasse von 1000 bis 3500 eingesetzt.

Als bekannte Vernetzungsmittel, die dem Kleber innere Festigkeit verleihen, sind Polyisocyanate, Metallsäureester, wie beispielsweise Ethyl-, Propyl-, Butyltitanat etc., Metallchelate, wie beispielsweise Aluminium, Eisen, Titanacetylacetonat etc., Metallalkoholate, wie beispielsweise Zinn (II)-2-Ethylhexanat, Magnesiummetholat etc., Epoxid-, Aziridin-, Triazidin- oder Melaminformaldehydharze zu erwähnen.

Zur Kohäsionssteigerung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten vernetzerhaltigen Haftklebmassen ist eine Wärmezufuhr erforderlich. Um die Vernetzungstemperatur herabzusetzen und gleichzeitig die Beschichtungsgeschwindigkeit bei der Herstellung von Haftklebeartikeln zu erhöhen, wurde der Haftklebmasse eine organische Säure zugesetzt, die als Katalysator wirkt. Besonders gute Ergebnisse wurden bei der Verwendung von p-Toluolsulfonsäure erreicht.

Die Polymerisationszeiten und Temperaturen der erfindungsgemäßen Polymerisationsreaktion sind gegenüber Massen- und Lösemittelpolymerisationen nicht verlängert.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Haftklebmassen werden bevorzugt vor der Vernetzung auf ein Substrat aufgebracht und nach der thermischen Vernetzung zur Ausrüstung von hochwertigen Haftklebeartikeln verarbeitet.

So weisen derartige Haftklebeartikel besonders erwünschte Eigenschaften auf wie ausgezeichnete Dauerhitzebeständigkeit, permanente Klebkraft und gleichzeitig Wiederablösbarkeit von diversen Substraten.

Die Erfindung wird nachstehend anhand folgender Beispiele erläutert:

Beispiel 1

In eine 1 l Polymerisationsapparatur, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter werden 120 g Polypropylenglykol 4000 vorgelegt und unter Rühren auf 90°C erhitzt. Zu dem Polyol wurde ein Gemisch aus 242 g 2-Ethylhexylacrylat, 14 g 4-Hydroxybutylacrylat, 14 g Acrylsäure, 8 g Diacetonacrylamid und 1,5 Azoisobuttersäurenitril (AIBN) innerhalb von 2,5 h zudosiert. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 6 h wird das erhaltene Polymerisat auf 20°C abgekühlt ($\eta = 120$ Pas), mit 14 g Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat gemischt, auf eine Polyesterfolie (Auftragsgewicht 40 g/m²) aufgetragen und im Wärmekanal 10 Minuten auf 130°C erhitzt.

Beispiel 2

In eine 1 l Polymerisationsapparatur, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter werden 275 g carboxylgruppenhaltiges Acrylologomer vorgelegt und unter Rühren auf 90°C erhitzt. Zu dem carboxylgruppenhaltigen Acrylologomer wurde ein Gemisch aus 202,5 g Isooctylacrylat, 15,75 g Methylacrylat, 4,5 g Acrylsäure und 2,25 g AIBN innerhalb von 2,5 h zudosiert. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 6 h wird das erhaltene Polymerisat auf 20°C abgekühlt ($\eta = 160$ Pas), mit 20 g Melaminformaldehydharz und 1,1 g p-Toluolsulfonsäure gemischt, auf eine Polyesterfolie (Auftragsgewicht 40 g/m²) aufgetragen und im Wärmekanal 10 Minuten auf 110°C erhitzt.

Beispiele 3 bis 16

Nach der Vorschrift von Beispiel 1 wurden die in der Tabelle 1 zusammengefaßten Ausgangsgemische (Angabe in Gewichtsteilen) polymerisiert und die fertigen Polymerisate nach Beschichtung vernetzt.

Die Prüfwerte der daraus resultierenden Haftklebeartikeln wurden in der Tabelle 2 zusammengestellt, wobei in allen Fällen das Auftragsgewicht 40 g/m² beträgt.

Die experimentelle Bestimmung der Scherfestigkeit, des Tacks und der Klebkraft zeigen eindeutig, daß alle geprüften Haftklebeartikel gute mechanisch-thermische Belastbarkeit und gleichzeitig exzellente Trennkraftwerte aufweisen.

Erläuterung der verwendeten Abkürzungen

EHA	— 2-Ethylhexylacrylat
OA	— n-Octylacrylat
DMA	— Decylmethacrylat
HBA	— 4-Hydroxybutylacrylat
HPMA	— 2-Hydroxypropylmethacrylat
HEA	— 2-Hydroxyethylacrylat
DAA	— Diacetoneacrylamid
IAA	— Isobornylacrylamid
DEMAA	— Diethylmethacrylamid
AS	— Acrylsäure
APS	— β -Acryloyloxypropionsäure
MAS	— Methacrylsäure
EP 1900	— Polypropylenglykol mit einer Molekularmasse von 4000
P 41/300	— Polyglykol mit einer Molekularmasse von 5000
AFK 544	— Carboxylgruppenhaltiges Acryl oligomer
VKS	— Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat
SnEH	— Zinn(II)-2-Ethylhexanoat
Cymel 303	— Melaminformaldehydharz

Tabelle I

Beispiel	Klebrigmachendes (Meth)acrylat (GT)			Hydroxylgruppenhaltiges (Meth)acrylat (GT)			N-substituiertes (Meth)acrylamid (GT)			Vinylcarbonsäure (GT)			Flüssiges Polymerisations- medium (GT)		Vernetzungsmittel (GT)			Cymel 303
	BHA	OA	DMK	HBA	HPMA	HEA	DAA	IAA	DEKAA	AS	APS	KAS	EP 1900	P 41/300	AFK 544	VKS	Sn EH	
3	82	-	-	10	-	-	-	2	-	6	-	-	25	-	-	6,5	-	-
4	-	70	-	-	-	15	2	-	3	7	3	-	-	-	21	5	-	-
5	60	10	5	4	5	1	6	-	-	-	9	-	-	40	13	-	10	-
6	-	-	90	-	-	2	1	-	-	6	-	1	40	-	50	-	-	8,5
7	-	50	15	-	17	-	-	9	-	-	1	8	-	16	-	-	12	-
8	80	-	-	-	-	12	1	-	-	7	-	-	40	20	-	7,5	-	-
9	-	85	-	2	1	-	-	-	4	6	2	-	30	-	40	-	-	10
10	40	50	-	-	6	-	-	1	-	3	-	-	-	-	15	8	-	-
11	60	-	25	-	5	1	-	-	1	-	-	8	5	-	15	3,5	-	-
12	95	-	-	1	-	-	1	-	-	3	-	-	11	-	-	-	9	-
13	-	60	-	-	-	25	5	-	-	-	10	-	-	35	-	-	-	7
14	80	-	10	-	3	-	-	2	-	5	-	-	20	-	-	4,5	-	-
15	30	30	20	5	-	5	-	-	4	-	6	-	40	-	-	-	11	-
16	90	-	-	2	3	-	1	-	-	3	1	-	-	12	12	-	5	5

Tabelle 2

Beispiel	Tack (nach AFERA 4001) [N]	Klebkraft (nach AFERA 4015) [N]		Scherfestigkeit (nach AFERA 4012) [N]	
		20°C	70°C	20°C	70°C
1	3,5	1,8	1,1	50	16
2	3	1,5	1,0	90	25
3	3	1,6	1,0	80	18
4	4	1,9	0,9	40	12
5	2,5	1,7	0,8	35	10
6	3,5	2	1,2	30	10
7	2,5	1,5	0,7	90	25
8	2,0	1,3	0,6	90	22
9	3,0	1,7	1,0	45	15
10	2,0	1,2	0,8	85	20
11	4,5	2,8	1,7	30	8
12	2,4	1,6	0,8	35	10
13	3,5	2,2	1,4	30	8
14	4,0	2,5	1,6	35	9
15	2,5	1,4	0,7	90	25
16	2,1	1,3	0,6	90	30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Haftklebern, bei dem zunächst in einem inerten flüssigen Medium eine Polymerisation unter Verwendung von (Meth)acrylsäure und/oder deren Derivaten und anschließend eine Vernetzung durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Medium nach der Polymerisation einen Bestandteil des Haftklebers bildet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des inerten flüssigen Mediums am gesamten Polymerisationsansatz 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als inertes flüssiges Medium ein Polyol oder ein Gemisch von Polyolen mit einer Molekularmasse von 200 bis 10 000 eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als inertes flüssiges Medium carboxylgruppenhaltige Acryl oligomere mit einer Molekularmasse von 1000 bis 3500 eingesetzt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines klebrigmachenden (Meth)acrylsäureesters,

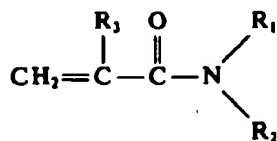
1 bis 25 Gew.-% mindestens eines hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acrylsäureesters,

0,5 bis 11 Gew.-% mindestens eines N-substituierten (Meth)acrylamidderivates,

0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer Vinylcarbonsäure, 0,05 bis 1,0 Gew.-% eines radikalischen Initiators und 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines flüssigen Polyols einer Molekularmasse von 200 bis 10 000 der Polymerisation unterzogen und nach Zusatz von 0,3 bis 15 Gew.-Teilen Vernetzungsmittel auf 100 Gew.-Teile Polymerisat durch Erwärmen vernetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als hydroxylgruppenhaltige (Meth)acrylsäureester 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat und/oder 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als N-substituierte (Meth)acrylamidderivate Verbindungen der allgemeinen Formel



eingesetzt werden, wobei R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkylaryl-, Alkoxyaryl-, Carboxyalkyl-, Carboxyaryl-, Acetylalkyl- oder Acetylalkoxyalkylgruppen bedeuten und R₃ Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus

60 bis 90 Gew.-% mindestens eines klebrigmachenden (Meth)acrylsäureesters,

2 bis 40 Gew.-% mindestens eines hartmachenden (Meth)acrylsäureesters,

1 bis 2 Gew.-% mindestens einer Vinylcarbonsäure,

0,05 bis 1,0 Gew.-% eines radikalischen Initiators und

5 bis 40% mindestens eines carboxylgruppenhaltigen Acryl oligomeren der Polymerisation unterzogen und nach Zusatz von

0,3 bis 15 Gew.-Teilen Vernetzungsmittel auf

100 Gew.-Teile Polymerisat durch Erwärmen vernetzt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß klebrigmachende (Meth)acrylsäureester eingesetzt werden, deren Homopolymerisate Glasübergangstemperaturen unterhalb von -39°C besitzen.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß hartmachende (Meth)acrylsäureester eingesetzt werden, deren Homopolymerisate Glasübergangstemperaturen zwischen 0°C und $+80^{\circ}\text{C}$ besitzen. 5

11. Verfahren nach Anspruch 8 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß als hartmachende (Meth)acrylsäureester Methyl-, tert.-Butyl-, Dodecyl- oder Hexadecylacrylat oder Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexadecyl-, Methoxyethyl- oder Glycidylmethacrylat eingesetzt werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Vinylcarbonsäuren (Meth)acrylsäure, β -Acryloyloxypropionsäure, Vinyllessigsäure, Trichloracrylsäure, Dimethylacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Aconitsäure und/oder Itaconsäure eingesetzt werden. 10

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzungsmittel ein Polyisocyanat, ein Metallsäureester, ein Metallchelat, ein Metallalkoholat, ein Epoxid-, ein Aziridin-, ein Triazidin- oder ein Melaminformaldehydharz eingesetzt wird. 15

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungsreaktion durch Zusatz einer organischen Säure katalysiert wird.

15. Verwendung der nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche hergestellten Haftkleber zur Herstellung von Haftklebeartikeln. 20

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —